EMIC 系常温型熔融塩浴からの 非晶質 Co-Zn 合金の電析

小浦 延幸*, 松本 哲*, 井手本 康*

Electrodeposition of Amorphous Co-Zn Alloy from Ambient-Temperature Molten Salt Electrolytes of EMIC System

Nobuyuki KOURA*, Satoshi MATSUMOTO* and Yasushi IDEMOTO*

A Co-Zn alloy deposit was obtained from ambient temperature molten salt electrolyte $\text{CoCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-EMIC}$. The Co content in the Co-Zn alloy deposit was continuously controlled from 0 to 100wt% by controlling the bath composition and current density. Co-Zn alloy deposit morphology was significantly improved by EMIC. Moreover, the bath temperature could be decreased from 130 to 80°C. The Co-Zn alloy deposit crystal structure changes from the Zn binary phase and intermetallic compound $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$ to the Co binary phase and the intermetallic corresponding compound as a function of Co content in the deposit. An amorphous deposit of Co-Zn alloy is obtained from this molten electrolyte.

Key Words: Amorphous Co-Zn Alloy, Electrodeposition, Ambient Temperature Molten Salt

1. 緒 言

Co-Zn 合金皮膜は、優れた耐食性、溶接性、化成処理後の塗膜密着性を持つことで知られ、数多くの報告がされていて^{1)~6)}、既に自動車鋼板の防錆用皮膜として実用化にまで至っている^{7)~11)}。また、この合金は、共晶系の合金の一種であり、金属間化合物ないしは中間層を形成する合金である¹²⁾ことから、高付加価値材料として、その非晶質化が期待されている。

これまで、Co-Zn 合金の電析は、水溶液系において研究されてきていたが、非晶質 Co-Zn 合金は電析不可能であった。当研究室では、水溶液系では困難な金属の電析を可能とする 1-ブチルピリジニウムクロリド (BPC と略記) 系常温型熔融塩を電析浴に用いて検討してきたが、完全な非晶質合金は得られなかった¹³⁾。そこで、この系にエタノールを添加することによって室温での電析を可能とし、電析物中の Co 含有率 50wt% 付近で非晶質 Co-Zn 合金の電析に成功した^{14)~16)}。有機溶媒添加による非晶質化の原因は、浴温が Co-Zn 合金の結晶化温度以下であったこと、また、粘度が低く、より高電流密度での電析が可能であったことなどによると考えられた。そこで本報告では、非晶質化の本質を探るとともに、より優れた非晶質 Co-Zn 合金皮膜を得るべく、BPC よりも融点の低い 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (EMIC と略記) 系浴を電析浴に用いて検討した。

2. 実験方法

2. 1 電析浴の作製

使用した CoCl_2 , ZnCl_2 , EMIC は、特級試薬相当品を 50°C, 72 時間減圧 (6.6×10^{-2} Pa) 乾燥したものをを用いた。熔融塩は、所定のモル比で混合して、100°C に加熱することにより作製した。なお、実験はすべて、乾燥窒素雰囲気グローブボックス内で行った。

2. 2 電析

電析は、カソード基板に 99.99% Cu 板を、アノード基板に 99.99% Co 板を、参照極には G 4 ガラスフィルターで仕切った直径 10mm のパイレックス管中に 66.7 mol% AlCl_3 -33.3 mol% EMIC 浴を入れ、これに 99.99% Al 線を浸漬したものをを用いて行った。また、実験はすべて、乾燥窒素雰囲気グローブボックス内で行い、モーターかく拌のもと、電析通電量を $60\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 一定とし、定電流電解法にて合金皮膜を作製した。なお、電位は、66.7 mol% AlCl_3 -33.3 mol% EMIC 浴に浸した Al 極を参照極としたため、V vs. Al として表わした。

2. 3 電析膜の評価

得られた電析物の合金組成は、ICP (誘導結合プラズマ発光分光分析装置、セイコー電子機器製 SPS-7000) により分析した。表面形態は SEM (走査型電子顕微鏡、日本電子機器製 JSM-T330A, 30kV) を用いて観察した。めっき皮膜の構造は、X 線回折装置 (理学電機機器製 RAD-C SYSTEM, Cu-K α , 40kV, 25mA) により同定した。

* 東京理科大学 理工学部 (〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641)
Fac. of Science & Technology, Tokyo Univ. of Science
(2641, Yamazaki, Nada-shi, Chiba 278-8510)

Fig. 1 Effect of temperature and bath composition on the conductivity and viscosity of CoCl₂-ZnCl₂-EMIC melts.

(CoCl₂ : ZnCl₂ = 0.02 : 0.98)

○, ● : 70°C, □, ■ : 80°C

△, ▲ : 90°C, ◇, ◆ : 100°C

○, □, △, ◇ : Conductivity

●, ■, ▲, ◆ : Viscosity

3. 結果および考察

3. 1 電析浴の諸特性

CoCl₂-ZnCl₂-EMIC系熔融塩浴は、これまで用いたBPC系浴の知見^{14)~16)}を生かし、CoCl₂ : ZnCl₂の組成比を0.02 : 0.98一定とし、EMIC濃度と浴温を変化させることとした。まず、浴特性として、導電率と粘度を測定した。その結果、図1のように、浴温とともに導電率は増加し、粘度は低下する傾向にあった。EMIC濃度33.3mol%未満の電解液では、金属塩化物が溶解しきれないため、それ以上の浴組成について検討した。EMIC濃度42.8mol%, 50.0mol%, 60.0mol%の浴は、他の浴組成に比べて、比較的優れた浴特性を示した。さらに、より低温で電析を行うため、かく拌が十分に可能な80°Cを電析時の浴温とした。

また、これまでにAlCl₃-BPC, SnCl₄-NbCl₅-BPC浴において、自然電位や電析形態が浴組成により変化することが既に分かっている^{17)~21)}。これは、浴中イオン種の変化が原因と考えられている。そこで、CoCl₂ : ZnCl₂の組成比を0.02 : 0.98一定とし、EMIC濃度を変化させて、自然電位の測定を行った。その結果、図2に示すように、EMIC濃度50.0mol%付近を境に自然電位の急激な変化が観察された。したがって、この50.0mol%付近を境に浴中イオン種が変化し、電析形態が変化することが示唆された。なお、イオン種の詳細については、現在検討中である。

Fig. 2 Relation between EMIC content in the melt and the Al electrode potential at 80°C.

(CoCl₂ : ZnCl₂ = 0.02 : 0.98)

Fig. 3 Cyclic voltammograms for CoCl₂-ZnCl₂-EMIC melts at 80°C.

W. E. : Pt, C. E. : Co

--- : CoCl₂ : ZnCl₂ : EMIC = 0.02 : 0.98 : 0.75

.... : CoCl₂ : ZnCl₂ : EMIC = 0.02 : 0.98 : 1.00

— : CoCl₂ : ZnCl₂ : EMIC = 0.02 : 0.98 : 1.50

3. 2 電析

まず、各浴組成において、CoとZnが共析し得るか否かを確認するため、サイクリックボルタモグラム(C. V.)を測定した。図3に、浴中イオン種の違いにより、電析形態が変化すると考えられるEMIC濃度42.8mol%, 50.0mol%, 60.0mol%の浴のC. V.を示した。この図より、いずれの浴においても2つの還元波が現れ、ピーク①でCoが析出、ピーク②でCo, Znの共析およびZnの析出することが予測された。

そこで、まず、CoCl₂ : ZnCl₂ : EMIC組成比が0.02 :

Fig. 4 Change of Co content in the deposit with current density for 0.8mol% CoCl_2 -39.2mol% ZnCl_2 -60.0mol% EMIC bath.

0.98 : 0.75 (1.2mol% CoCl_2 -56.0mol% ZnCl_2 -42.8mol% EMIC) の酸性浴における電析を試みた。電流密度を変化させることによって、電析物中の Co 含有率を 0 ~ 100wt% の範囲に制御でき、金属光沢のある電析物の得られることが分かった。そこで、非晶質合金が得られると予想される Co 含有率 50wt% 付近の電析物について、その結晶構造および表面形態を評価したが、電析物は微結晶であり、非晶質合金は得られなかった。

次に、 CoCl_2 : ZnCl_2 : EMIC 組成比が 0.02 : 0.98 : 1.00 (1.0mol% CoCl_2 -49.0mol% ZnCl_2 -50.0mol% EMIC) の中性浴における電析を試みた。その結果、EMIC 濃度 42.8mol% の酸性浴と同じく、電析物中の Co 含有率を任意に制御できた。また、 $15.0\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ のような高電流密度での電析が可能となり、合金の非晶質化が期待された。しかし、表面形態は酸性浴に比べてより平滑であったが、電析物は微結晶であり、非晶質合金は得られなかった。

さらに、 CoCl_2 : ZnCl_2 : EMIC 組成比が 0.02 : 0.98 : 1.50 (0.8mol% CoCl_2 -39.2mol% ZnCl_2 -60.0mol% EMIC) の塩基性浴における電析を試みた (図 4)。これまで同様、電析物中の Co 含有率を任意に制御可能となり、さらに金属光沢のある電析物を、広範囲の Co 含有率において得ることが可能となった。各 Co 含有率の電析物の X 線回折結果は、図 5 に示すようになり、Co 含有率約 40~70wt% で非晶質特有のブロードな回折パターンを示した。また、表面形態を SEM 観察すると、図 6 (a) のように、Co 含有率 47.2wt% の電析物において、クラックは見られるが、均一で平滑な形態であり、非晶と思われる電析物が得られた。しかし、その断面像を観察したところ、不均一で、表面層と内部層が異なる構造を形成しており、非晶質と結晶質の混在していることが予想された。

Fig. 5 Change of X-ray diffraction patterns for various Co-Zn alloy deposits at 80°C.

Bath : 0.8mol% CoCl_2 -39.2mol% ZnCl_2 -60.0mol% EMIC

Fig. 6 Surface and cross section morphologies for the deposits on various substrates at $2.0\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 80°C , and $30\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Bath : 0.8mol% CoCl_2 -39.2mol% ZnCl_2 -60.0mol% EMIC

- (a) Cu substrate (Co content : 47.2wt%),
- (b) Brass substrate (Co content : 48.2wt%),
- (c) Ni substrate (Co content : 47.0wt%)

3. 3 熱処理による評価

EMIC 濃度 60.0mol% の浴における電析物は、非晶質 Co-Zn 合金である可能性があるが、微結晶であることも考えられた。そこで、電析物に熱処理を施し、結晶構

Fig. 7 Change of X-ray diffraction patterns for the Co-Zn alloy deposits on Cu substrate (a) and Ni substrate (b) after various heat-treatments.

造や熱量の変化を検討した。

まず、熱処理前後の結晶構造の変化をX線回折により、Co含有率50wt%付近の電析物サンプルについて比較した図7(a)のように、50℃間隔で30min熱処理することにより、250℃付近から金属間化合物CoZn、 $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$ を示すピークが発生した。非晶質合金は、金属間化合物相に近い組成付近から得られやすい²²⁾ことから、この電析物は、非晶質Co-Zn合金である可能性が高まった。

そこで、更に示差走査熱量(DSC)測定を試みた(図8)。昇温速度20K/minで400℃まで加熱することにより、93.7℃付近に3.42kJ/molと他に比べて急激な発熱ピークが見られた。一般に結晶化の際の発熱量は、結晶成長に比べて非常に大きく、また、短時間で終了するため、鋭いピークが現れる²³⁾が、この結果はそれに十分に一致する。また、SEM観察で明らかに結晶質と判断できる電析物について、DSC測定を行ったところ、93.7℃付近には、このような熱量変化は現れなかった。以上より、この電析物は非晶質Co-Zn合金であると考えられ、EMIC系浴で非晶質Co-Zn合金が得られたのは、合金電析させる浴温が結晶化温度(約93℃)以下であったことが主要因であると結論づけられた。また、これらと前報¹⁶⁾の結果から、結晶化温度より高い浴温では結晶質しか電析されないことが明らかになった。

Fig. 8 Change of heat capacity for the Co-Zn alloy deposit at heat rate of $20\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$. (Substrate: Cu)
— amorphous, --- microcrystal

3. 4 電析基板の影響

このように、非晶質Co-Zn合金を作製できたが、局部的には、非晶質と結晶質が混在していた。そこで、表面のクラックの抑制と、断面の均一性の向上を目指し、電析基板を変えて電析を試みた。

電析基板には、Cu基板の代わりに、ステンレス鋼SUS 430、真鍮、Niの3つを用いた。SUS 430を使用した場合、電析物との密着性が非常に悪く、電流効率が約10%程度であった。それに対し真鍮、Niを使用した場合、Cu基板と同様に、非常に密着性が高く、非晶質特有のブロードなX線回折パターンを示した。さらに、電析物をSEMにより観察した結果、図6(a), (b), (c)のように、Cu基板より真鍮基板、真鍮基板よりNi基板の方が、表面のクラックや断面の均一性は向上し、非晶質の単一皮膜の作製が可能となった。ここで、真鍮がCuに比べ優れていたのは、他と異なり、真鍮の結晶構造が、金属間化合物 $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$ の結晶構造と同じ立方晶であり、格子定数も類似していたため(真鍮: $a_0 = 88.377 \sim 88.922\text{nm}$, $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$: $a_0 = 89.08 \sim 89.58\text{nm}$)^{24)~25)}と考えられた。しかし、実際に最も良い結果の得られたのは、同じ立方晶であるものの、Cu基板同様、格子定数が金属間化合物とは大きく異なるNi基板(Cu: $a_0 = 36.150\text{nm}$, Ni: $a_0 = 35.238\text{nm}$)²⁴⁾を用いたときであった。これは、Niの熱膨張係数²⁶⁾が、他の基板に比べて非常に小さいためと考えられた。

そこで、Ni基板を用い、非晶質Co-Zn合金と思われるCo含有率50wt%の電析物について、熱処理を施し、検討を行った。その結果、図7(b)のように、300℃、30min熱処理することによって金属間化合物を示すピークが発生し、非晶質の可能性が示唆された。さらに、DSC測定を行うことにより、図9のように、Cu基板の時に比べ、非常に鋭い、急激な発熱ピークが93.5℃に現れた。この発熱ピークは他に比べて鋭く、非常に大きな

Fig. 9 Change of heat capacity for the Co-Zn alloy deposit at heat rate of $20\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$. (Substrate: Ni)
 — First scan, --- Second scan

3.378 kJ/mol という発熱であったことから、これは、結晶化の際の発熱であると考えられた。

以上の結果より、Co 含有率 50 wt% 付近の電析物は非晶質 Co-Zn 合金であり、EMIC 濃度 60.0 mol% の浴からは、非晶質 Co-Zn 合金電析が可能であることが明らかとなった。また、基板の選択は、電析形態に影響を及ぼし、非晶質 Co-Zn 合金の作製においては、Ni 基板が非常に適していることが分かった。

4. 結 言

EMIC 系常温型熔融塩浴を用いた非晶質 Co-Zn 合金の電析の可能性を検討した結果、次のことが明らかとなった。

- (1) $\text{CoCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-EMIC}$ 常温型熔融塩浴は、正常共析型で、浴温も 80°C で電析可能であった。また、浴組成にともなう自然電位の変化から、EMIC 濃度 50.0 mol% 付近を境に、浴中イオン種が変化することが示唆された。
- (2) EMIC 濃度 60.0 mol% の浴において、特に Co 含有率 50 wt% 付近の電析物は、非晶質特有の金属光沢を持った、均一で平滑な電析形態を示した。
- (3) 基板の選択により電析形態は変化し、特に Ni 基板使用時において、電析物は非晶質 Co-Zn 合金のみの単一皮膜が形成された。
- (4) DSC の結果より、 93°C 付近が非晶質 Co-Zn 合金の結晶化温度であり、 $\text{CoCl}_2 : \text{ZnCl}_2 : \text{EMIC}$ 組成比が 0.02 : 0.98 : 1.50 (0.8 mol% CoCl_2 -39.2 mol% ZnCl_2 -60.0 mol% EMIC) の塩基性浴、電流密度 $2.0\text{mA} \cdot \text{m}^{-2}$ 、浴温 80°C では、非晶質 Co-Zn 合金が作製可能であるこ

とが明らかとなった。

(Received June 29, 1998 ; Accepted August 26, 1998)

本論文中的非 SI 単位 の SI 単位 への換算表

量	単位記号	SI 単位による値
電流密度	$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$1\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2} = 10\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
導電率	$\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	$1\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1} = 10\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

文 献

- 1) M. Nikolova, G. Raichevski, and R. Banova, St. Rashkov, *B. Electrochem.*, **5**, 314 (1989)
- 2) W. M. J. C. Verberne; *Trans IMF*, **64**, 30 (1986)
- 3) R. Fratesi, and G. Roventi; *Materials Chemistry and Physics*, **23**, 529 (1989)
- 4) N. R. Short, and A. Abibsi, J. K. Dennis; *Trans. Inst.*, **67**, 73 (1989)
- 5) A. P. Shears; *Trans. Inst.*, **67**, 67 (1989)
- 6) C. Karwas, and T. Hepel; *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1672 (1989)
- 7) M. Pushpavanam, G. Varadajan, S. Krishnamurthy, and B. A. Senoi; *Electroplating and Metal Finishing*, **27**, 10 (1974)
- 8) 川崎文一郎; 金属表面技術, **33**, 440 (1982)
- 9) 安藤卓雄; 日本金属学会報, **21**, 661 (1982)
- 10) 福島久哲, 秋山哲也, 須田 亨, 東 敬; 日本鉱業会誌, **100**, 687 (1984)
- 11) 田淵 誠, 津留 豊, 松永守央, 細川邦典; 表面技術, **43**, 712 (1992)
- 12) 倉知三夫, 迫田章人; 金属表面技術, **31**, 512 (1980)
- 13) 小浦延幸, 満田直樹, 遠藤 巧, 伊藤 滋; 表面技術, **46**, 752 (1995)
- 14) N. Koura, T. Endo and Y. Idemoto; *J. non-Crystalline Solids*, **205-207**, 650 (1996)
- 15) 小浦延幸, 遠藤 巧; 表面技術, **46**, 1191 (1995)
- 16) 小浦延幸, 遠藤 巧, 井手本康; 表面技術, 印刷中
- 17) R. J. Gale and R. A. Osteryoung; *Inorg. Chem.*, **18**, 1603 (1979)
- 18) 高橋節子, 佐伯 功, 田中菊子, 金刺久義; 日新技報, **60**, 36 (1989)
- 19) S. Takahashi, N. Koura, M. Mrase and H. Ohno; *J. Chem. Soc.*, **82**, 49 (1990)
- 20) R. J. Gale, B. Gilbert and R. A. Osteryoung; *Inorg. Chem.*, **17**, 2728 (1978)
- 21) 凌 国平, 小浦延幸; 電気化学, **65**, 149 (1997)
- 22) 渡辺 徹; 表面技術, **40**, 375 (1989)
- 23) 森河 務, 横井昌幸, 江口晴一郎; 化学と工業, **65**, 213 (1991)
- 24) 金属データブック, p.540 (丸善, 1984)
- 25) M. Hansen and K. Anderko; *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed., p.522 (McGrawHill, 1958)
- 26) 日本化学会編; 化学便覧, p.542 (丸善, 1991)